



(2000円)

特

許
(A)第38条に
の規程による特許出願

昭和48年4月11日

特許出願官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称

新規イソインドリノン類の製法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 3

3. 発明者

住所 埼玉県浦和市大字辻字塚下722

氏名 安藤 浩 夫 (ほか2名)

4. 特許出願人

住所 東京都板橋区坂下3丁目35番58号

名称 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川村 勝 巳

5. 添付書類の目録

- 1) 明細書 1通
2) 図面 2通
3) 願書副本 1通

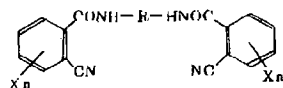
明 細 書

1. 発明の名称

新規イソインドリノン類の製法

2. 特許請求の範囲

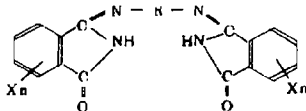
1. 一般式



(I)

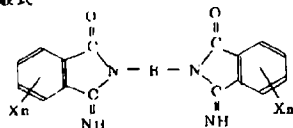
で表わされる化合物(I)を分子内転位することを特徴とする

一般式



を有する新規イソインドリノン類の製法。

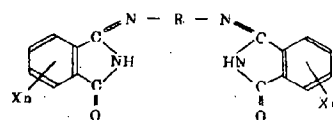
2. 一般式



(III)

で表わされる化合物(II)を分子内転位することを特徴とする

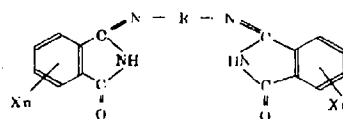
一般式



を有する新規イソインドリノン類の製法。

3. 前記の如き一般式で表わされる化合物(I)と化合物(II)の組合

物を塩基と反応させたのち、水又は酸で処理することを特徴とする一般式



を有する新規イソインドリノン類の製法。

(式中Xはハロゲン原子、nは0又は1乃至4の整数、Rは直
接結合或いは二価の芳香族基、を意味を示す。)

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 49-128933

④公開日 昭49.(1974) 12 10

②特願昭 48-40333

②出願日 昭48.(1973) 4. 11

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

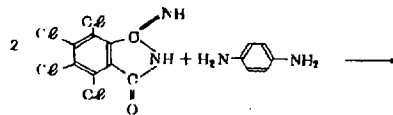
7132 47

23 A0

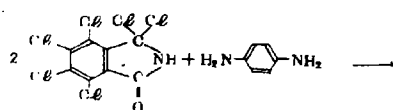
3. 発明の詳細な説明

従来、イソインドリノン染料の製法としては、芳香核に3個以上のハロゲンをもつイソインドリン-1-オンとホリ酸1アミノ化合物との反応、例えば

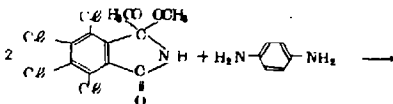
(1)



(2)

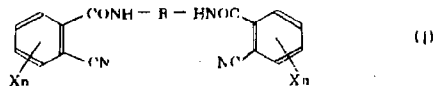


(3)



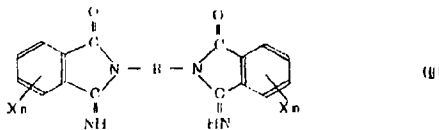
本発明者等はこれらの欠点を克服し、反応が容易に進行し、高収率、高濃度で着色力の極めて強いイソインドリノン染料が安価に得られる新しい方法を発見した。

即ち、本発明の方法は一般式



(式中、Xはハロゲン原子、nは0又は1乃至4の整数、Rは直接結合あるいは二個の芳香族基、複数を示す。)で表わされる化合物]、或いは

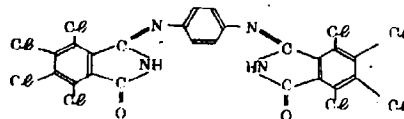
一般式



(式中、X、n、Rは前記一般式(I)で表わされる化合物

特開 昭49-128933 (2)

の如き反応で式



の染料を得る方法(特公昭34-4488、特公昭36-

3826、特公昭36-4521)及び、芳香族に置換基を有しない或いは2個のハロゲンを有するイソインドリン-1-オンと2個の芳香族ジアミンとの反応で、反応式が(II)で表わされる方法(米国特許2537352)が公知である。しかしながらこれらの方法によつてイソインドリノン染料を得るときは、染料中間体であるイソインドリン-1-オンを製造する上で、原料であるハロゲン化フタルイミド、0-シアノ安息香酸エステルが入手し難いこと、ハロゲン化フタルイミドを原料とした場合には高収率で高純度の中間体が得にくいこと等の制約を受け、いずれの方法も工業上問題が多かつた。

(III)又はこれらの混合物を有機溶剤中に懸濁し、この懸濁液に反応モル比以上のアルカリ金属を含む塩基を、粉末、溶液又は懸濁液で混合し、ついで水または酸で処理することにより達成できる。

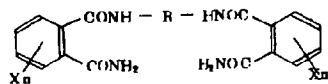
アルカリ金属を含む塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムの如き水酸化物、ナトリウムメチラート、カリウムメチラート、リチウムメチレート、ナトリウムエチレート、カリウムエチレート、リチウムエチレートの如きアルコール、ナトリウムアミド、カリウムアミド、リチウムアミドの如きアミド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムの如き水酸化物或いは反応系内において前記の如き化合物を生成する例えばアルカリ金属或いはこれらの酸化物、窒化物、炭化物、過酸化物も使用できる。

(化合物II)、化合物(III)或いはこれらの混合物とアルカリ金属を含む塩基との反応で使用する有機溶剤としては、ベンゼン、

トルエン、キシレン、モノー、ジー、トリクロルベンゼン、ニトロベンゼン、ジクロルエタン、トリクロルエタン、テトラクロルエタン、デカリン、ジフェニルエーテル、好ましくは親水性の有機溶剤、例えばメタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級脂肪族アルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、エタノールアミン、エチレンジアミン、ジメチルアニリン、キノリン、ピペリジン、ピリジン、モルフォリン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、フルフリルアルコール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルフォキシド等が挙げられるが、更に、これらの有機溶剤に水が入つていてもよい。

本発明において、化合物(I)、化合物(II)及びこれらの混合物と

られる一般式



(式中、X、n、Rは前記に同じ)で表わされるジ酸アミド化合物をジメチルホルムアミド、ジメチルアニリン、ピリジン、ピペリジンの如き溶剤中或いはこれらを触媒とした有機溶剤中で室温以下の低温、好ましくは0℃以下でオキシ塩化リン、五塩化リン、ホスゲン、塩化チオニル、ベンゾイルクロリド、ベンゼンスルホン酸クロリドおよびこれらの塩素のかわりに臭素で置き代えた脱水縮合剤を作用させることにより得られる。X、芳香核に0~4個のハロゲンを置換した2-シアノ安息香族ハロゲン酸とヒトラジン、芳香族ジアミン或いは複素環状ジアミンとをベンゼン、トルエン、クロルベンゼン、ジクロルエタン、テトラクロルエタンの如き不活性有機溶剤中で縮合す

特開 昭49-128933 (3)

アルカリ金属を含む塩基との反応は、一般に極めて速いので、常温で10~60分間攪拌すれば終了するが、溶剤として疎水性の芳香族系溶剤を使用したり、メタノール、エタノールの如き溶解能力の小さい溶剤を使用した場合には、50℃以上に加熱して1~5時間攪拌する必要がある。

アルカリ金属を含む塩基と反応させたのち、縮合を析出させるために使用する酸としては、塩酸、硫酸、硝酸の如き鉱酸類、酢酸、脂肪酸の如き低級脂肪族カルボン酸が挙げられるが、好適には酢酸が使用できる。

本発明の原料となる化合物(I)は、無水フタル酸或いは芳香核に1~4個のハロゲンを有するハロゲン化無水フタル酸とヒドラジン、芳香族ジアミン或いは複素環状ジアミンとを前記の如き有機溶剤中五塩化リン、三塩化リン、塩化チオニル、酢酸クロリドの如き縮合剤で縮合し、更にこれにアンモニア水を加えるか或いは直接アンモニアガスを吹き込むかすることにより得

ることによつても得られる。

化合物(I)の原料として使用する芳香族ジアミン或いは複素環状ジアミンとしては、従来イソインドリノン縮合の原料として用いられたジアミンがいずれも使用可能であり、このようなジアミンとしては、0-、m-、p-フェニレンジアミン、ベンジジン、0-ダイアニジン、0-、m-トリジン、3,3'-ジクロルベンジジン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-シクロル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,5-ジアミノナフタレン、2,2'-ジアミノジフェニル、2,6-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノピリジン、2,6-ジアミノベンズチアゾール等が挙げられる。

また、本発明の原料となる化合物(II)は化合物(I)を直接加熱するか或いは水、アルコール類、脂肪族系有機溶剤、芳香族系有機溶剤等の溶剤中で加熱すれば得られる。

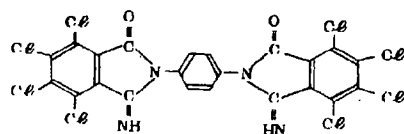
本発明の方法では、化合物(I)を単離することなく化合物(II)と化合物(III)の混合物であつてもアルカリ金属を含む塩基と反応し、ついで水又は酸で処理すればイソインドリノン顔料が得られる。

次に化合物(I)及び化合物(III)の製法のしくみを参考例に示す。

参考例〔化合物(II)の製法〕

p-フェニレンジアミン5.4gをジメチルホルムアミド90.0mlに常温で攪拌溶解後、30℃以下に保ちながらテトラクロル無水フタル酸3.0gを加え、1時間攪拌する。ついで三塩化リン4.4mlを徐々に滴下し、更に同温度で2時間攪拌する。析出した混合物が懸濁している状態で2.8重量%アンモニア水80.5mlを徐々に加え、30℃で4時間攪拌すると白色結晶物が析出する。この溶液を1ℓの水に注入し、濾過する。白色残渣は再び2ℓの水に懸濁し、90℃で1時間攪拌したのち熱濾過し、十分に乾燥する。収量は3.2gであつた。この化合物1.36部

で表わされる化合物1.28部をキシレン100部中で置換下で1時間攪拌し、放冷後濾過し、乾燥すると黄色の化合物1.27部を得る。この化合物を臭化カリウムと混ぜて得た赤外線吸収スペクトルを図-2に示すが、この化合物は構造式

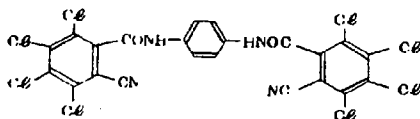


で表わされる化合物であつた。

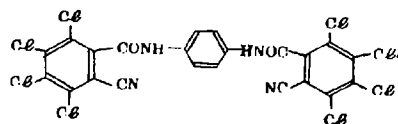
以下、実施例を挙げて本発明を説明するか、特に記載のないかぎり他及び%はそれぞれ重量部、重量%を要す。

実施例1

構造式



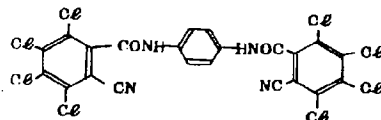
特開 昭49-128933 (4)
をジメチルホルムアミド50部に分散させたのち0℃まで冷却し、同温度を保つたままオキシ塩化リン11.4部を滴下し、更に3時間攪拌する。析出物を氷水中に取り出し、濾過し、十分水洗し乾燥すると黄色の化合物1.25部を得る。この化合物を臭化カリウムと混ぜて得た赤外線吸収スペクトルを図-1に示すがこの化合物は構造式



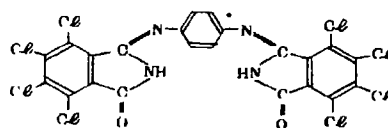
で表わされる化合物であつた。

参考例〔化合物(III)の製法〕

構造式



で表わされる化合物1.28部をジメチルホルムアミド60部中60～70℃で加熱分散し、冷却後10～15℃で14%ナトリウムメチラート・メタノール溶液1.6部を徐々に滴下し、同温度で1時間攪拌する。この後、9.0%酢酸溶液5部を15～20℃で滴下し、同温度で1時間攪拌した後、120～130℃で2～3時間攪拌する。放冷後、濾過し水洗浄、乾燥すれば赤味黄色の化合物1.02部が得られる。この化合物を前述既知の化合物と赤外線吸収スペクトルを比較したところ、構造式が



で表わされる染料であつた。

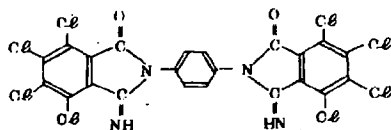
この染料をメラミンアルキッド樹脂と練肉し染料としたものをブリキ板に吹き付けて120℃で焼き付けた後、チタン白

メラミンアルキッド塗料を吹き付け、140℃、160℃で焼き付けてブリード試験を行なったが、いずれもブリードしなかつた。

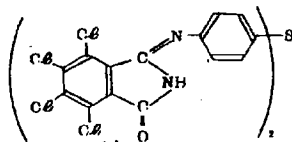
次にこの顔料を顔料の10倍量のチタン白とともにメラミンアルキッド樹脂と練肉して塗料としたものをブリキ板に吹き付け120℃で焼き付けて淡色試料とし、耐候性を調べた結果、極めて優秀であつた。

実施例2

構造式

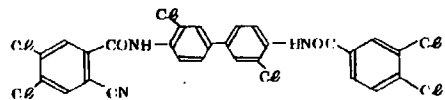


で表わされる化合物12.8部をジメチルホルムアミド60部中室温で1時間攪拌した後、5～10℃で固体のナトリウムエチラート2.8部を投入し、同温度で1時間攪拌する。



で表わされる顔料であつた。

実施例4



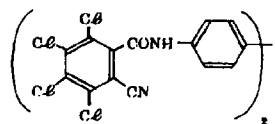
で表わされる化合物12.9部をイソプロピルアルコール100部中60～70℃で加熱分散し、冷却後10～15℃で固体のナトリウムエチラート2.8部を投入し、同温度で30分攪拌する。ついで90%酢酸溶液5部を10～15℃で滴下し、同温度で1時間攪拌した後80～90℃で1時間攪拌する。放冷後、濾過し水で洗浄、乾燥すると青味黄色の

特開 昭49-128933 (5) 5/57

以下、実施例1に従つて操作を行なつたところ、得られた化合物は実施例1の赤味黄色の顔料であつた。

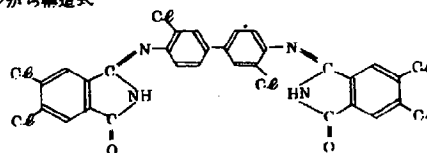
実施例3

構造式



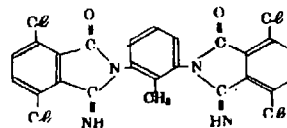
で表わされる化合物15部をジメチルスルホキシド60部中60～70℃で加熱分散し、冷却後10～15℃で14%カリウムメチラート20部を徐々に滴下し、同温度で1時間攪拌する。90%酢酸溶液5部を15～20℃で滴下し、同温度で1時間攪拌した後、110～120℃で2～3時間攪拌する。放冷後、濾過し水で洗浄、乾燥すると赤色の化合物11.2部を得る。これは赤外線吸収スペクトルから構造式

化合物が10.3部得られる。これは、赤外線吸収スペクトルから構造式



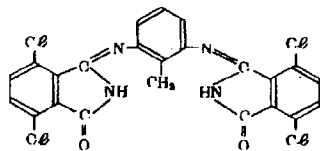
で表わされる顔料であつた。

実施例5



で表わされる化合物10.3部をジメチルホルムアミド30部とメタノール50部の混合溶液中60～70℃で加熱分散し、冷却後室温で30%水酸化ナトリウム水溶液7.5部を徐々に滴下し、同温度で2時間攪拌する。ついで90%酢酸溶液6部を15～20℃で滴下し、同温度

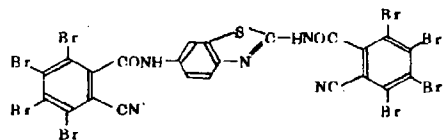
で30分攪拌したのち、80〜90℃で1時間攪拌する。放
冷後、ろ過し、水で洗浄すると青味黄色の化合物が7.5部得
られる。この化合物は赤外線吸収スペクトルから構造式



で表わされる顔料であつた。

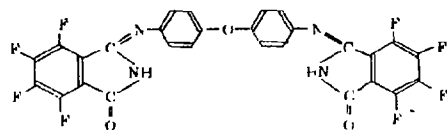
実施例 6

構造式



で表わされる化合物2.1部をエチレングリコールモノメチ
ルエーテル100部中室温で2時間攪拌し、次いで5〜10℃
に冷却して1.4%ナトリウムメチラートメタノール溶液

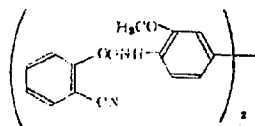
リウムメタノール溶液3.2部を徐々に滴下する。同温度で
1時間攪拌後9.0%酢酸溶液6部を滴下する。滴下後室温で
1時間攪拌し、ついで70〜80℃で1時間攪拌し、放冷後
ろ過、水洗、乾燥すると黄色の化合物9.6部が得られる。こ
の化合物は赤外線吸収スペクトルから構造式



で表わされる顔料であつた。

実施例 8

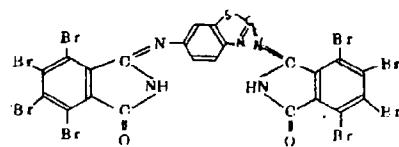
構造式



で表わされる化合物9.1部をピリジン60部中室温で1時間

特開 昭49-128933 (6)

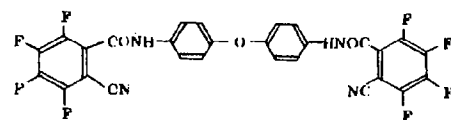
1.6部を徐々に滴下する。同温度で30分攪拌後70〜80℃
で1時間攪拌し、放冷後ろ過し水で洗浄すると黄色の化合物
が1.37部得られる。この化合物は赤外線吸収スペクトルか
ら構造式



で表わされる顔料であつた。

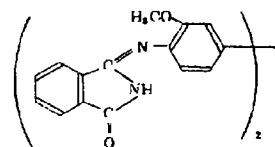
実施例 7

構造式



で表わされる化合物1.20部をジオキサン80部中60〜
70℃で加熱分散し、冷却後10〜15℃で5%水酸化ナト

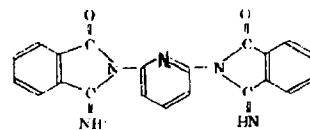
リウムアミド1部を投入す
る。同温度で1時間攪拌後5.7%濃塩酸水溶液5.0mlを滴下
し、更に1時間攪拌したのちろ過、水洗、乾燥すると黄色の
化合物5.6部が得られる。この化合物は赤外線吸収スペクト
ルから構造式



で表わされる顔料であつた。

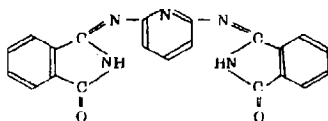
実施例 9

構造式



で表わされる化合物7.3部を十分攪拌し、メタノール100部

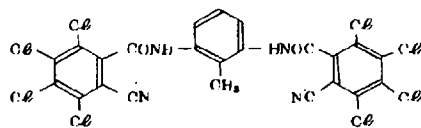
に懸濁する。金属ナトリウム0.92部を投入したのち煮沸下
3時間攪拌する。氷冷したのち、酢酸4mℓを滴下し、更に
空留で1時間攪拌し、濾過、水洗、乾燥すると青味黄色の化
合物を得た。この化合物は赤外線吸収スペクトルから構造式



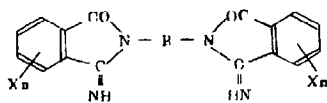
で表わされる原料であつた。

実施例10

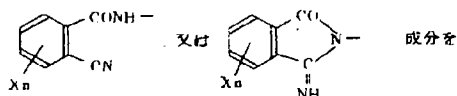
構造式



で表わされる化合物13.1部をシメチルホルムアミド30部、
イソプロピルアルコール30部の混合溶媒中60〜70℃で



における



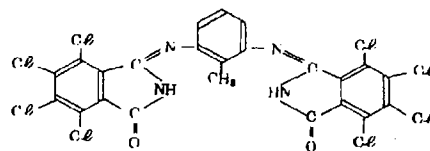
第2個R-H成分を第3個は付られた原料の色調を表
わす。

第 1 表

成分	R	色 調

特開 昭49-128933 (7)

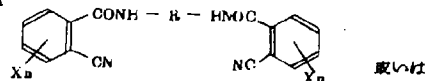
加熱分散し、冷却後10〜15℃で2.8%ナトリウムメチラ
ート8部を滴下する。同温度で30分攪拌したのち9.0%酢
酸溶液6部を滴下し、更に80〜90℃で1時間攪拌後、放
冷し、濾過、水洗すると青味黄色の化合物10.6部が得られ
る。この化合物は構造既知の化合物と赤外線吸収スペクトル
を比較したところ構造式




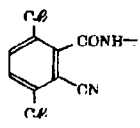

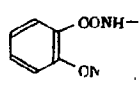
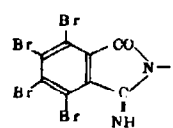
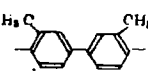
で表わされる原料であつた。

以上の実施例に説明したもののは各種成分の組み合わせに
よつて多数のイソインドリノン原料が得られるが、そのうちい
くつかの例を次の第1表に示す。

第1例は



成分	結合	色 調
	直接結合	青味黄色
"		"
"		赤 色
		黄 色
"		青味黄色

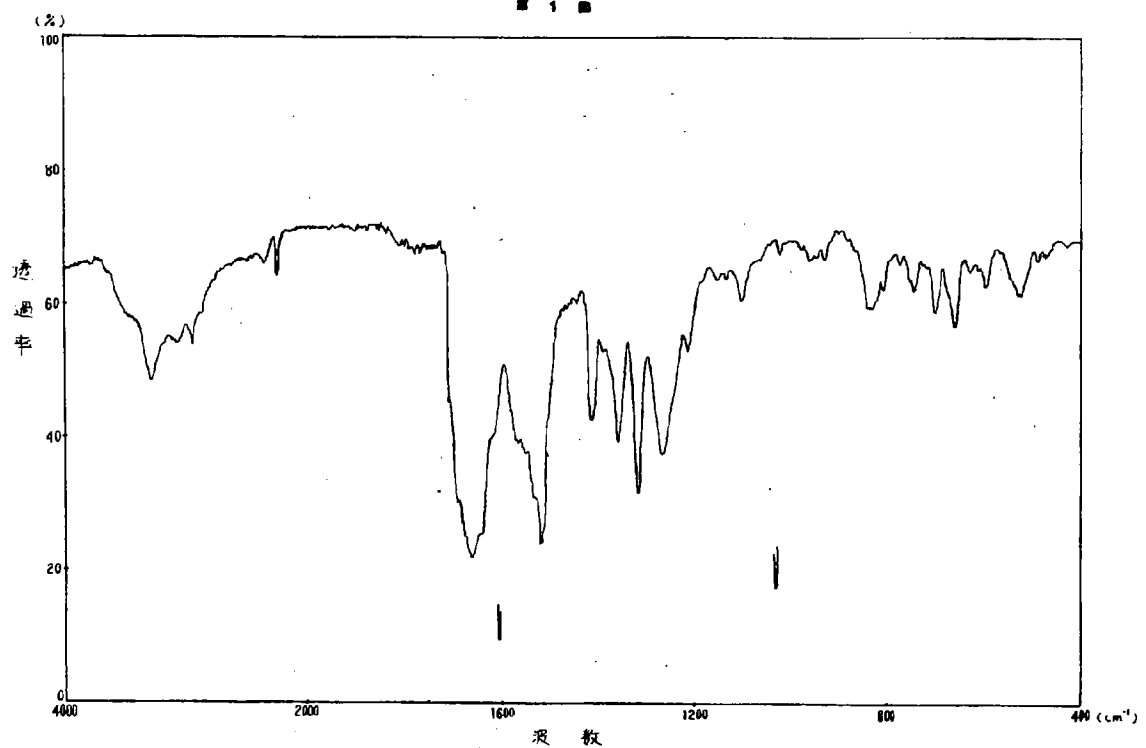
"		橙 色
		赤味黄色
	"	黄 色
		赤 色

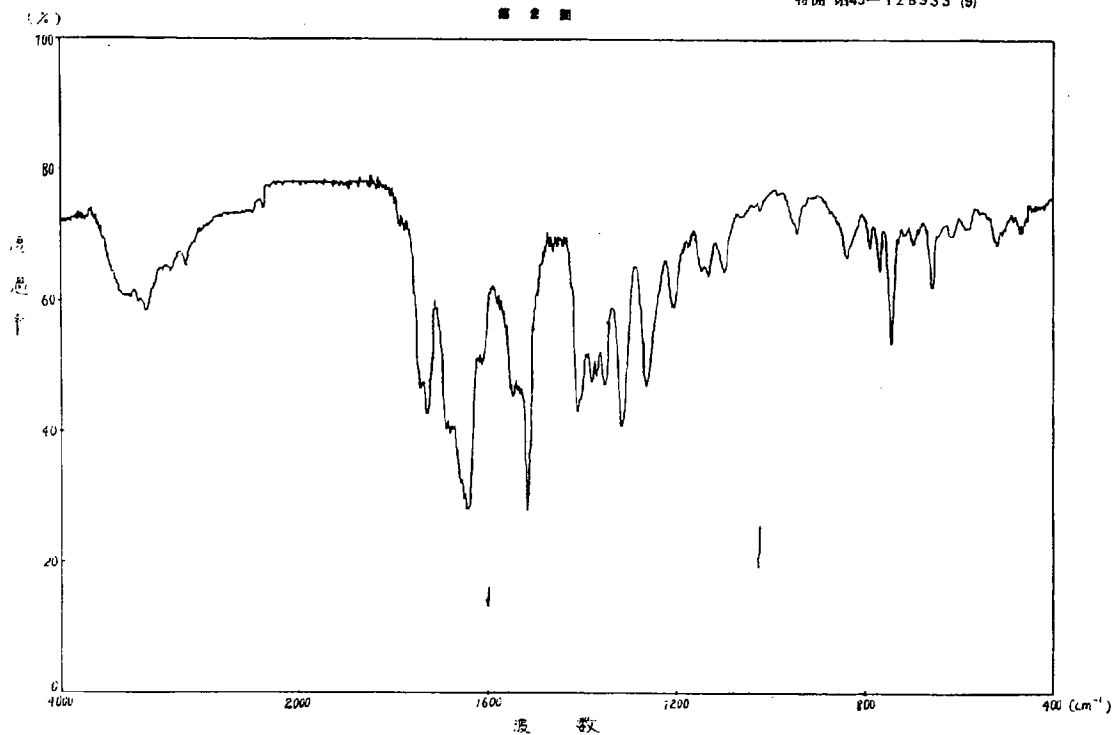
4. 図面の簡単な説明

図-1及び図-2は参考例で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル図を表わす。

特許出願人 大日本インキ化学工業株式会社

図 1





6. 前記以外の発明者

住所 埼玉県戸田市本町 3-5-22

氏名 高 木 浩 二

住所 東京都板橋区舟渡 2-31-8

氏名 高 木 邦 彦